

Espacenet

Bibliographic data: TW 526125 (B)

Functionalized diamond, methods for producing same, abrasive composites and abrasive tools comprising functionalized diamonds

Publication date:

2003-04-01

inventor(s):

D EVELYN MARK PHILIP [US]; MCHALE JAMES MICHAEL JR [US] +

Applicant(s):

GEN ELECTRIC [US] +

Classification:

international:

B24D3/00; B24D3/20; B24D3/28; C01B31/06; C09K3/14; (IPC1-7): B24D3/00; C01B31/00

- European:

Application number:

TW20010105872 20010316

Priority number

US20000188874P 20000313; US20000576794 20000523

 WO 0168521 (A2) WO 0168521 (A3)

Also published

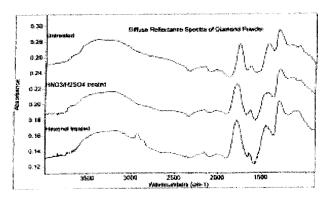
US 6372002 (B1)

JP 2003527285 (A) IL 151664 (A)

Abstract of TW 526125 (B)

A functionalized diamond comprises an organic functionalized moiety. The organic functionalized moiety being selected from: vinyl, amide, alcohol, acidics, phenolics, hydroxyls, carboxyl, aldehyde, and aliphatics, and combinations thereof.







| 申請 | Ð | 期 | | 90 | 年 | 3 | 月 | 16 | B |
|----|---|---|-------|------|-----|------|-----|----------|---|
| 案 | | 號 | | | 901 | 0587 | 2 | | |
| 類 | | 別 | 13740 | 3/00 | , (| 1163 | 1/0 | <u> </u> | |

A4 C4

526125

| | 發明 專利 説明書 |
|----------------------|--|
| 發明 | 中 文 官能化鑽石,彼之製法,含有官能化鑽石之磨損性複合材料與磨 用工具 |
| -、發明 -、新型 名稱 | 英文 文 Functionalized diamond, methods for producing same, abrasive composites andabrasive tools comprising functionalized diamonds |
| | (1) 馬克・狄艾佛林 D'Evelyn, Mark Philip (2) 小詹姆士・麥赫爾 McHale, Jr., James Michael |
| 二、 登明 二、創作 | 图 籍 (1) 美國 ② 美國 (1) 美國紐約州尼斯卡又納派海芬大道二二九五號 2295 Pinehaven Drive, Niskayuna, NY 12309, U. S. A. ② 美國俄亥俄州窩辛頓瑞柏街六六五七號 6657 Rieber Street, Worthington, OH 43085, U.S.A. |
| | (1) 通用電機股份有限公司 丛 名 (名稱) |
| 三、申请人 | 图 籍 (1) 美國 (1) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號 (1) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA |
| | 代表人 姓 名 (1) 當·柴斯金 Chaskin, Jay L. |

| · 树人代碼: · 類: · P C 分類: | B6 | |
|------------------------------|--|-----------------------------------|
| 本衆已向: 國(地區) 美國 美國 | 中請專利·申請日期: 案號: 2000 年 3 月 13 日 60/188,874 2000 年 5 月 23 日 09/576,794 | ·□有 □無主張優先權 ☑有主張優先權 ☑有主張優先權 |
| 天 四 | 2000 4 5 7 25 11 00/0/0/04 | 1~ |
| 有關微生物已寄存於 | : 寄存日期: | 特先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄 · 寄存號碼: |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

本纸张尺度通用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

打

五、發明説明(1)

本申請案係申請由發明者 D'Evelyn 及 McHale 於 2000年 3 月 13日提出的 US 臨時性申請案 60/188,874的優先權。

發明背景:

本發明係關於官能化鑽石,特別是本發明關於在樹脂中具有增進滯留性的官能化鑽石。

鐵石通常以在基質中提供作爲磨損用途,其中此基質可含有樹脂。磨損用設備通常包含設有裝滿鑽石基質的物質,對磨損用設備而言,顆粒與基質之間的鍵結強度爲決定性的強度。鑽石與結合基質之間增強的鍵結強度應該會隨其間的滯留性而增加,於是,設有裝滿鑽石基質的磨損用設備工具的成效與壽命應該會增加。

曾有建議改變鑽石的表面積以增強鑽石與結合基質之間的鍵結強度,例如,曾有建議對鑽石表面進行官能化,使增強鐵石與基質之間的鍵結強度,此官能化是要改變鑽石對於各種聚合樹脂前驅物的可沾濕性,此變化是要增加

五、發明説明(2)

鑽石與結合基質之間物理作用的鍵結強度。但是,鑽石與結合基質之間的物理作用力比化學鍵所產生的力更弱:再者,具有部分量的官能化鑽石可與結合的樹脂形成共價鍵,已知尚未被試探作爲磨損之用。

因此,需要磨損性複合材料、官能化鑽石及樹脂鍵結基質,作爲磨損之用。此外,也需要一種使這些官能化鑽石及樹脂鍵結基質具有增強鍵結強度的方法。

發明節要:

本發明一方面提供一種含有有機官能化部分的官能化鐵石,有機官能化部分係選自乙烯基、醯胺、醇、酸類、酚基、羥基類與脂肪族,及其組合。

本發明另一方面提供一種受有機部分以官能化的鑽石 ,此鑽石以有機部分利用反應使其官能化,其中 x 爲0至約 20之間的整數:

而本發明另一方面提供一種受有機部分以官能化的鑽石,此鑽石以有機部分利用選自以下任何一個反應使其官能化,其中 x 爲 0至約 20之間的整數:

鑽 石-COO(CH_2), $CH=CH_2 \rightarrow$ 鎖 石-COO(CH_2), $CH=CH_2$;

五、發明説明(3)

鑽 石-COOH+HOCH₂(CH₂),OH → 鑽 石-COOCH₂(CH₂),OH;

鑽 石-COOH+HO(CH₂),CONH₂ → 鑽 石-COO(CH₂),CONH₂;·

鑽 石-COOH+HO(CH₂),COH → 鎖 石-COO(CH₂),COH;

鑽 石-COOH + H₂N(CH₂), OH □ 鑽 石 C-NH(CH₂), OH

请先阅读背面之注意事項再填寫本頁

鑽 石-COOH+ $H_2N(CH_2)_xCH=CH_2$ → 鑽 石|-CONH(CH_2) $_xCH=CH_2$;

鑽 石-COOH+H2NCH2(CH2)xOH → 鑽 石I-CONHCH2(CH2)xOH;

鑽 石-COOH+H₂N(CH₂),CONH₂ → 鑽 石I-CONH(CH₂),CONH₂;及

鑽 石-Cl+C₃H₆ \rightarrow 鑽 石-CH₂CH=CH₂ + HCl; 及

鑽 石-Cl + H₃C-OH → 鑽 石-CH₂-OH + HCl

本發明另一方面提出一種受有機部分以官能化的鑽石 ,此鑽石以有機部分利用選自以下任何一個反應使其官能 化,其中 x 爲 0至約 20之間的整數:

鑽 石-Cl + HO(CH₂),CH=CH₂ \rightarrow 鑽 石-O(CH₂),CH=CH₂ + HCl;

鑽 石 -Cl + HOCH₁(CH₂)_xOH \rightarrow 鑽 石 -OCH₂(CH₂)_xOH + HCl;

鑽 石I-CI + HO(CH₂)_xCONH₂ \rightarrow 鑽 石I-O(CH₂)_xCONH₂ + HCI;

五、發明説明(4)

鑽 石 I-Cl + HO(CH₂),COH → 鑽 石 -O(CH₂),COH + HCl;

鑽 石I-Cl +
$$H_2N(CH_2)_xCH=CH_2 \rightarrow$$
 鑽 石 -NH(CH₂) $_xCH=CH_2 +$ HCl;

鑽 石
$$-Cl + H_2NCH_2(CH_2)_xOH \rightarrow$$
 鑽 石 $-NHCH_2(CH_2)_xOH + HCl;$

鑽 石I-Cl +
$$H_2N(CH_2)_xCONH_2 \rightarrow$$
 鑽 石-NH(CH₂) $_xCONH_2$ + HCl;

鑽 石-Cl +
$$H_2N(CH_2)_xCOH \rightarrow$$
 鑽 石-NH(CH₂)_xCOH + HCl;

本發明另一方面提供一種磨損性複合材料,其包含一種受有機部分以官能化的鑽石,此鑽石以有機部分利用反應使其官能化,其中 x 爲 0至約 20之間的整數:

而本發明另一方面提供一種磨損性複合材料,其包含 一種受有機部分以官能化的鑽石,此鑽石以有機部分利用

五、發明説明(5)

選自以下任何一個反應使其官能化,其中 x 爲0至約20之間的整數:

- 鑽 石 -COOH + HO(CH₂), CH=CH₂ \rightarrow 鑽 石 -COO(CH₂), CH=CH₂;
- 鑽 石 -COOH + HOCH₂(CH₂)_xOH → . 鑽 石 -COOCH₂(CH₂)_xOH;
- 鑽 石-COOH+HO(CH₂)_xCONH₂ → 鑽 石I-COO(CH₂)_xCONH₂;
- 鑽 石-COOH+HO(CH₂)_xCOH → 鑽 石-COO(CH₂)_xCOH;
- 鑽 石-COOH + H₂N(CH₂), OH □ 鑽 石-C-NH(CH₂), OH
- 鑽 石-COOH+H₂N(CH₂)_xCH=CH₂ → : 鑽 石-CONH(CH₂)_xCH=CH₂;
- 鑽 石 -COOH + $H_2NCH_2(CH_2)_xOH \rightarrow$ 鑽 石 l-CONHC $H_2(CH_2)_xOH$;
- 鑽 石-COOH + $H_2N(CH_2)_xCONH_2$ → 鑽 石-CONH(CH_2) $_xCONH_2$; 及
- 鑽 石-COOH + $H_2N(CH_2)_xCOH \rightarrow$ 鑽 石-CONH(CH₂)_xCOH;
- 鑽 石-Cl+C₃H₆ → 鑽 石-CH₂CH=CH₂ + HCl; 及
- 鑽 石 i-Cl + H₃C-OH → 鑽 石 i-CH₂-OH + HCl

本發明另一方面提出一種磨損性複合材料,其包含一種受有機部分以官能化的鑽石,此鑽石以有機部分利用選自以下任何一個反應使其官能化,其中 x 爲0至約20之間的整數:

```
五、發明説明(6)
```

鑽 石 -Cl + HOCH₂(CH₂)_xOH
$$\rightarrow$$
 鑚 石 l-OCH₂(CH₂)_xOH + HCl;

鑽 石
$$|-C| + HO(CH_2)_xCONH_2 \rightarrow$$
 鑽 石 $|-O(CH_2)_xCONH_2 + HC!$;

....

鑽 石 l-Cl +
$$H_2N(CH_2)_xCH=CH_2 \rightarrow$$
 鑽 石 l-NH(CH₂)_xCH=CH₂ + HCl;

鑽 石-Cl +
$$H_2N(CH_2)_xCONH_2 \rightarrow$$
 鑽 石-NH(CH₂) $_xCONH_2$ + HCl;

;鑽 石 -Cl +
$$H_2N(CH_2)_xCOH$$
 → 鑽 石 -NH(CH_2) $_xCOH$ + HCl;

質 石-Cl+ H₂N(CH₂),CH—CH₂ → 鑽 石-NH(CH₂),CH—CH₂+ HCl

本發明另一方面提供一種磨損用工具,其包含一種受有機部分以官能化的鑽石,此鑽石以有機部分利用反應使其官能化,其中 x 爲 0至約 20之間的整數:

の 類 石-COOH + HO(CH₂),-OH □ 鎖 石-C-O(CH₂),-OH

而本發明另一方面提供一種磨損用工具,其包含一種 受有機部分以官能化的鑽石,此鑽石以有機部分利用選自 以下任何一個反應使其官能化,其中 x 爲0至約20之間的整 數:

- 鑽 石_-COOH + HO(CH₂),CH=CH₂ → 鑽 石 -COO(CH₂),CH=CH₂;
- 鑽 石:-COOH + HOCH₂(CH₂),OH \rightarrow 鑽 石-COOCH₂(CH₂),OH;
- 鑽 石:-COOH + HO(CH₂),CONH₂ → 潜 石-COO(CH₂),CONH₂;
- 鑽 石-COOH+HO(CH₂),COH → 鑽 石-COO(CH₂),COH;
- 類 石-COOH + H₂N(CH₂), OH□ 鎖 石-C-NH(CH₂), OH
- 鑽 石I-COOH + H₂N(CH₂),CH=CH₂ → 鑽 石 -CONH(CH₂),CH=CH₂;
- 鎖 石 -COOH + H_2 NC H_2 (CH₂)_xOH → 鎖 石 -CONHCH₂(CH₂)_xOH;
- 鎖 石-COOH+H₂N(CH₂)_xCONH₂ → 鎖 石-CONH(CH₂)_xCONH₂; 及

五、發明説明(8)

鑽 石:-COOH + H₂N(CH₂), COH → 鑽 石 -CONH(CH₂), COH;

鑽 石 -Cl + C₁H₆ → 鑽 石 -CH₂CH=CH₂ + HCl; 及

本發明另一方面提出一種磨損用工具,其包含一種受有機部分以官能化的鐵石,此鐵石以有機部分利用選自以下任何一個反應使其官能化,其中 x 爲0至約20之間的整數

鑽 石-Cl + HO(CH₂)_xCH=CH₂ \rightarrow 鑽 石 -O(CH₂)_xCH=CH₂ + HCl;

鑽 石-Cl+HOCH,(CH,)xOH → 鑽 石-OCH,(CH,)xOH + HCl;

鑽 石 $-Cl + HO(CH_2)_xCONH_2 \rightarrow$ 鑽 石 $-O(CH_1)_xCONH_2 + HCl;$

鑽 石 -Cl + HO(CH₂)_xCOH →鑽 石-O(CH₂)_xCOH + HCl;

颁 石-Cl+ HO(CH₂), CH—CH₂ → 鎖 石-O(CH₂), CH—CH₂+HCl

(請先閱讀背面之注意事項再鎮寫本頁)

五、發明説明(9)

鑽 石-CI+H₂N(CH₂)_xCH=CH₂ → 鑚 石-NH(CH₂)_xCH=CH₂ + HCI;

鑽 \overline{G} -Cl + H₂NCH₂(CH₂)_xOH \rightarrow 鑽 \overline{G} -NHCH₂(CH₂)_xOH + HCl;

鑽 石-Cl + $H_2N(CH_2)_xCONH_2 \rightarrow$ 鑽 石 -NH(CH₂) $_xCONH_2$ + HCl;

鑽 石 $Cl + H_2N(CH_2)_*COH \rightarrow$ 鑽 石 $-NH(CH_2)_*COH + HCl;$

0 鎖 石-COOH + HO(CH₂)_x-OH → 鎖 石-C-O(CH₂)_x-OH

當與所附的圖相配合時,由以下揭示本發明具體實例的詳細描述將使本發明這些及其他方面、優點及突出的特性更爲明顯,圖中相似的部分以相似的參考特性標示。

圖形之簡要敘述

圖 1 爲以漫反射式紅外線傅立葉轉換光譜儀(DRIFTS)在 溴化鉀(KBr)基質中的官能化鑽石上所獲得的一組光譜,作 爲本發明的具體實例;及圖 2 爲在純的(純粹的)鑽石粉上 以紅外線顯微鏡之漫反射模式所獲得的一組紅外線光譜, 以示與在 KBr 基質中所含的水雜質區別。

本發明之詳細敘述:

如本發明所示實例的官能化鑽石,其所含的鑽石表面

打

五、發明説明(10)

以有機群(在此亦稱爲「有機官能化部分」或「有機部分」)加以官能化,以增強與樹脂鍵結基質的化學鍵強度。這些有機群可與樹脂鍵結基質共聚合,因此如本發明所示實例的官能化,提供一種具有增強鍵結強度的鑽石表面,例如在樹脂鍵結基質中形成共價鍵。例如,共價鍵可含有至少一種但不限於 C-C、 C-O、 C-N、 C-Si、 Si-O 及 Si-N的鍵結。

再者,本發明提出一種磨損用複合性材料及磨損用工具,其在具官能化表面(以下亦稱爲「官能化鑽石」)的鑽石與樹脂鍵結基質之間有增強的黏著性。因此,如本發明所示實例的磨損用複合性材料含有如本發明所示實例的官能化鑽石及樹脂鍵結基質,而且,如本發明所示實例的磨損用工具含有作爲磨損用的官能化鑽石及樹脂鍵結基質

在此所用的名詞「樹脂鍵結基質」含有樹脂材料的基質,至少可含有一種可加強鑽石在其內滯留性的官能化鑽石。再者,名詞「鑽石」包括但不限於天然產生及合成的鑽石,而且,名詞「鑽石」至少包含一種鑽石晶體、鑽石顆粒及鑽石微米粉狀顆粒。

如上所討論,磨損用複合性材料中的官能化鑽石及樹脂鍵結基質間所形成的鍵結包含共價鍵,此共價鍵可藉由以下討論的共聚合方法製造。作爲磨損用途的官能化鑽石例如但不限於磨損用複合性材料,所含的鑽石其表面被分佈其上的分子所覆蓋,而加以官能化,此分子可在基質中

iT

五、發明説明(11)

以樹脂鍵結共聚合。

如本發明所示實例的官能化鑽石可含有酚基官能基,例如以上所述,此酚基官能基以鍵結與鑽石表面結合,這些酚基官能基可與酚基甲醛樹脂共聚合。

或是如本發明所示實例的官能化鑽石可含有乙烯基官能基,例如以上所述,此乙烯基官能基以鍵結與鑽石表面結合,這些乙烯基官能基可在共聚合時與乙烯樹脂進行縮合。

在本發明的範疇內,其他官能化鑽石的選擇包含在鑽石表面上的醇或羥基官能基,例如以上所述,此醇官能基以鍵結與鑽石表面結合,可與直鏈及分枝的多元酸及多元醇聚合,產生聚酯樹脂。

如以上所述,進一步的官能化鑽石的選擇可包含以鍵結與鑽石表面結合的醯胺官能基,此醯胺官能基可與甲醛、且至少爲尿素及聚醯胺之一進行聚合。

進一步的如本發明所示實例的官能化鑽石可包含在鑽石表面上的醛類官能基,這些醛類官能基可與酚基樹脂共聚合。

在本發明的範疇內,進一步的官能化鑽石的選擇含有在鑽石表面上的環氧化物官能基,這些環氧化物官能基可與環氧及聚醚樹脂共聚合。

因爲高度的立體障礙通常發生在靠近鑽石的表面處,這些官能基以可變長度的碳氫鏈與鑽石表面結合,此立體障礙會不良地降低可與樹脂鍵結基質分子產生鍵結的數目

- 14 -

五、發明説明(12)

因此如以上所述,如本發明所示實例的官能化鑽石含有以鍵結與鑽石表面共價結合的有機部分,有機官能化部分係選自乙烯基、醯胺、醇、酚基、羥基類、醛類與環氧化物官能基,及其組合。

可用一些方法進行製備如本發明所示實例的官能化鑽石。如本發明所示實例的示範官能化鑽石製備方法,包含在鑽石表面上提供接近單層濃度的羧基官能基(-COOH)的官能化鑽石顆粒,或是在範圍爲約0.1×10¹⁵ cm²至約3×10¹⁵ cm²的濃度。這些官能化鑽石可用強氧化性酸中(其中詞彙「強」爲以下提出的實例中酸的特性)的沸騰鑽石製備,舉例而言但非作爲限制本發明,氧化性酸可含有至少一種濃HC104或在濃硫酸(H2SO4)中的1%至20%硝酸(HNO3),此方法可製造親水性的官能化鑽石顆粒。

官能化鑽石顆粒可含有在鑽石上爲幾乎完整單層的酸性官能基,亦即所具有的表面濃度範圍爲約0.1×10¹⁵ cm⁻²至約3×10¹⁵ cm⁻²。這些官能化鑽石的特性可用適當的分析方法測定,如至少爲紅外線光譜及鹼滴定中的一種。

上述方法接著在酸性鑽石表面及可共聚合分子之間產生共價(化學)鍵結,也以使官能化部分稱之。這些共價鍵可由酸催化的酯化或鹼催化的醯胺化產生。式(1)至(5)提出如本發明所示實例對產生共價鍵的範例反應的術語。

· 坊先因前背面之注意事項再填寫本頁)

.鎖 石-COOH + HO(CH₂)₂-OH 5 鎖 石-C-O(CH₂)₂-OH

鑽 石 -COOH + HO(CH₂)_xCH=CH₂
$$\rightarrow$$
 鑽 石 -COO(CH₂)_xCH=CH₂ (2)

鑽 石 -COOH + HOCH₂(CH₂)_xOH
$$\rightarrow$$
 鑽 石 -COOCH₂(CH₂)_xOH (3)

鑽 石 -COOH + HO(CH₂),CONH₂
$$\rightarrow$$
 鑽 石 -COO(CH₂),CONH₂ (4)

或者可用其他反應製造此共價鍵。式(6)至(10)提出如本發明所示實例對產生共價鍵的進一步範例反應的術語。

鑽 石
$$-COOH + H_2N(CH_2)_*CH=CH_2 \rightarrow$$
 鑽 石 $-CONH(CH_2)_*CH=CH_2$ (7)

鑽 石 -COOH +
$$H_2NCH_2(CH_2)_xOH \rightarrow$$
 鑽 石 -CONHC $H_2(CH_2)_xOH$ (8)

鑽 石 -COOH +
$$H_2N(CH_2)_xCONH_2 \rightarrow$$
 鑽 石 -CONH(CH₂)_xCONH₂ (9)

鑽 石-COOH +
$$H_2N(CH_2)_xCOH \rightarrow 1$$
鑽 石-CONH(CH_2) $_xCOH$ (10)

式(1-10)的每一個反應中, x 爲介於 0與約 20之間的整數, x 的值應該要使鑽石表面與可聚合的官能基之間爲可變的距離,例如可聚合的官能基係選自酚基、乙烯基、羥基、醯胺或醛官能基。式(1-10)中提出的反應在樹脂鍵結基質中提供增強的鍵結強度。

五、發明説明(14)

本發明也對官能化鑽石提供酸或鹼水溶液環境中的增強穩定度。一些習用的化學環境會使得共價鍵變得不穩定,例如但不限於酯及鹽接形式的共價鍵。鑽石處理步驟中會遇到此種化學環境,例如但不限於在酸或鹼水溶液環境中加熱官能化鑽石。對於在酸或鹼水溶液環境中具有增強穩定度的官能化鑽石而言,官能基以碳一碳或碳可用類型、或二級胺類型的碳一氮鍵結連接,這些官能基可用以下的範例方法加以合成。

或者在含氯環境中將鑽石粉暴露於紫外線輻射下,以 光化反應進行氯化步驟。例如但非用以限制本發明,可用 高壓汞弧燈提供紫外線輻射。

鑽石表面剛開始先氫化,氫化步驟可包含在含氫的環境下,將鑽石加熱至溫度範圍自約700℃至約1200℃。氫化後的鑽石表面然後再氢化,氢化步驟可包含在含 Cl₂的環境下,將鑽石加熱至溫度範圍自約100℃至約500℃。

分別以式(11)及(12)示意說明氫化及氦化反應。

鑽 石 - (混合的氧化物) +
$$H_2 \rightarrow$$
 鑽 石 -H + H_2O + CO + CO_2 (11)

氢化的鐵石可與含氫分子反應,產生可與鐵石及 HCl 結合的分子,特別是比脂肪族碳氫化合物的氫原子反應性 更強的氫原子。在室溫下將氧化後的鐵石暴露於水汽中, 可產生與鐵石表面結合的 OH 官能基。

五、發明説明(15)

表面的乙烯基可製造官能化鑽石。在溫度範圍自約100 ℃至約600℃下,將氦化後的鑽石與丙烯反應,可產生官能 化鑽石的乙烯基。丙烯基 C-H 鍵比直鏈的脂肪 C-H 鍵更具 反應性,所以式(13)中的反應可發生:

鑽
$$\overline{\text{A}}$$
 -Cl + C₃H₆ → 鑽 $\overline{\text{A}}$ -CH₂CH=CH₂ + HCl (13)

或者在含丙烯環境中將鑽石粉暴露於紫外線輻射下, 以光化反應可使氯化後的鑽石與丙烯反應。

同樣地如本發明所示實例,可在鑽石上製造表面的酚基官能基,以製造官能化鑽石。可在溫度範圍自約100℃至約600℃下,以氦化後的鑽石與對一甲酚反應,以製造官能化鑽石上的表面酚基官能基。本反應發生在甲苯的甲基 C-H鍵,其通常較芳族 C-H 鍵爲弱,所以式(14)中的反應可發生

或者在含甲酚環境中將鑽石粉暴露於紫外線輻射下, 以光化反應可使氯化後的鑽石與甲酚反應。

O-H 及 N-H 比 C-H 鍵更容易與氯化後的鑽石反應,且可與適當的醇類或胺類反應,製造本發明的乙烯基、酚基、醇、醯胺、醛及環氧化物部分。

可在溫度範圍約0℃至約600℃下,以氯化後的鑽石與

多官能基醇類反應,以製造官能化鑽石表面上的乙烯基、醇、醯胺、醛、酚基及環氧化物官能基,分別如式(15)至(20)所示:

鑽 石 I-Cl + HOCH₂(CH₂)_xOH
$$\rightarrow$$
 鑽 石 -OCH₂(CH₂)_xOH + HCl (16)

鑽 石
$$-\text{Cl} + \text{HO}(\text{CH}_2)_x \text{CONH}_2 \rightarrow$$
 鑽 石 $-\text{O}(\text{CH}_2)_x \text{CONH}_2 + \text{HCl}$ (17)

鑽
$$\overline{\text{A}}$$
 -Cl + HO(CH₂)_xCOH → 鑽 $\overline{\text{A}}$ -O(CH₂)_xCOH + HCl O (18)

或者可在溫度範圍約0℃至約600℃下,以氯化後的鑽石與多官能基胺類反應,以製造官能化鑽石表面上的乙烯基、醇、醯胺、醛、酚基及環氧化物官能基,分別如式(21)至(26)所示:

鑽 石 ·Cl +
$$H_2N(CH_2)_xCH=CH_2 \rightarrow$$
 鑽 石 ·N $H(CH_2)_xCH=CH_2 + HCl$ (21)

'鑽 石-Cl + H₂NCH₂(CH₂)_xOH
$$\rightarrow$$
 鑽 石-NHCH₂(CH₂)_xOH + HCl (22)

鑽 石 -Cl +
$$H_2N(CH_2)_xCONH_2 \rightarrow$$
 鏆 石 -NH(CH₂) $_xCONH_2$ + HCl (23)

五、發明説明(17)

鑽
$$\overline{a}$$
 -Cl + H₂N(CH₂), CH—CH₂ → 鑽 \overline{a} -NH(CH₂), CH—CH₂ + HCl (25)

(26)

如式(1)-(10)及(13)-(26)右手邊所示的官能化鑽石表面可與以下所組成的各物中選出的前驅物反應:酚基樹脂、乙烯基樹脂、聚酯樹脂、環氧樹脂及熱固性樹脂。反應歸因於樹脂前驅物中的化學,因此,如本發明所示實例,當官能基與樹脂間以共聚合產生化學共價鍵時,鑽石會與樹脂鍵結基質結合。

式(1)-(10)及(13)-(26)所提出的反應適用於以化學方式將樹脂鍵結至鑽石表面的聚合,利用類似的化學以產生磨損性複合材料。式(1)-(10)及(13)-(26)中的上述反應的組合可用於本發明範疇內所採用的反應。

如本發明所示實例,使用官能化鑽石及樹脂鍵結基質,產生具有官能化鑽石的磨損性複合材料,可用於多種用途。官能化鑽石及具有官能化鑽石的樹脂鍵結基質可用以

- 20 -

打

五、發明説明(18)

製造樹脂鍵結的磨損性用途,例如但不限於研磨工具,這些工具應該會表現出增強的壽命與成效。磨損性複合材料例如但不限於樹脂鍵結系統,含有如本發明所示實例的官能化鑽石、填充材料如碳化矽(SiC)與銅(Cu)粉、及樹脂材料。

現在將說明一種如本發明所示實例產生官能化鑽石的示範方法。以下提出的值爲近似值,且在本發明說明中所用的詞語係使用一般熟悉本技藝者所瞭解之意義。此示範方法應該不能用以限制本發明,而僅作爲示範目的。

起始物質含有顆粒尺寸為 0.75-1.25 μ m 的鑽石粉,此 鑽石 100 g 在沸腾的 1000 mL 濃 H₂SO₂及 100 mL 70% HNO₂的混合物下反應 1h,使鑽石表面官能化而具有羧酸官能基。當混合物冷卻後,鑽石粉自懸浮液中沈澱出來,並將酸倒掉。然後使鑽石懸浮在 2000 mL 中的去離子 H₂O 中加以清洗,經過 12-24小時的沈澱時間後,倒掉清洗水:重複此清洗的步驟,直到混合物的 pH 接近 7。然後以 1000 mL 丙酮作最後的清洗,當鑽石沈澱後,倒掉丙酮,並使剩下的鑽石/丙酮漿液在此環境的條件下乾燥,以產生羧酸官能化產物。

爲使表面官能化具有乙烯官能基,則將以上獲得的羧酸官能化產物10g置入100 mL圓底燒瓶中,將50 mL丙酮及10 mL 5-己烯-1-醇到入瓶中,瓶子上方裝置迴流冷卻器,混合物在水浴中加熱。當溫度到達50℃時,經由迴流冷卻器加入5 mL 濃鹽酸;持續加熱直到混合物於75℃開始沸騰。視需要偶而轉一下瓶子,使鑽石懸浮。於75℃下迴流30

打

五、發明説明(19)

分鐘後,待混合物冷卻至室溫,倒掉鑽石沈澱後的反應液體。然後使鑽石懸浮在每次75 mL中的丙酮中加以清洗,再倒掉丙酮;清洗五次後,鑽石/丙酮漿液在此環境的條件下乾燥,以產生乙烯處理的產物。

爲了確認鑽石的官能化,如本發明的具體實例,在樣品上進行漫反射紅外線傅立葉轉換光譜(DRIFT)測試。爲提高靈敏度,如本技藝知名的用法,將官能化鑽石與溴化鉀(KBr)粉末混合,光譜結果如圖1所示。純的(純淨的)鑽石粉樣品的進一步光譜以反射式的紅外線顯微鏡取得,與KBr 基質中的水不純物以示區別,進一步的光譜如圖2所示

測試顯示未處理的鑽石粉在1760 cm 處有一大的光譜 波峰,如本技藝所已知的,可指認爲表面>C=O 官能基的伸 展模式。未處理粉末的其他光譜波峰見於頻率範圍自約 1500 cm 及約1000 cm 之間,且如已知的可指認爲結合 C-O-C 醚官能基與 C-OH 羥基的 C-O 模式的混合。在範圍自 約3000 cm 至約3700 cm 之間的寬的光譜波峰(圖1)相信 主要是由水以物理性吸附在 KBr 基質中所致,此波峰使純 粹的鑽石粉反射光譜變得不明顯(圖2)。最後,在範圍自 約1900 cm 至約2400 cm 之間的寬的光譜波峰是因爲在鑽 石粉內的總體吸收,而非其他表面的物種。

粉末在 HNO₃/H₂SO₄中處理後,其光譜在定性上與前面討論的相似,但表現不同之處在於表面-COOH 官能基濃度增加。偏移至約1788 cm '的>C=O 伸展模式強度已增加,其

- 22 -

五、發明説明(20)

與表面氧化的增加程度相符。在範圍自約3000 cm⁻¹至約3700 cm⁻¹之間的寬的波峰(圖1)較大,在純粹的鑽石粉反射光譜中也很顯著(圖2),顯示爲表面的 COO-H 伸展模式,表面的-COOH 官能基的濃度相信大約爲單層,或在約自1.5-2.0×10⁻¹ cm⁻²的範圍內。

酸處理後的鑽石在酸催化酯化條件下,以 5-己烯-1-醇處理,低頻率光譜部位大多未改變,但由於 C-H 伸展模式的新波峰出現在範圍自約 2800 cm '至約 3100 cm ',在此之間的波峰相信是因爲化學吸附 -(CH2) ·CH=CH2物種中 sp'-混成的 CH2官能基,而在 3080 cm '處的波峰是因爲相同物種中的 sp'-混成的 CH=CH2官能基。乙烯基的 CH 及脂肪族的 CH2波峰的強度約爲 0.045,通常與經過相對的氫原子數目校正後,與化學性吸附在鑽石(100)上的 -CH2-CH=CH-CH2-中觀察到的相對應的比率(0.17)大致相符。 C=C 鍵的方向在二種情況下不同,且光譜的模式也不同(漫反射對總內反射),因此無法預期紅外線強度的比例能精密的相符。光譜中並未出現新的 C-OH 模式,代表此 CH 模式是因爲化學性吸附的物種而非殘留在鐵石粉中的 5-已烯 -1-醇不純物。

更進一步的是,如反射式光譜(圖 2)所示, COO-H 在強度方面大幅減弱。綜觀這些光譜的觀察結果(圖 1及圖 2),顯示酸處理後的鑽石表面上的-COOH 官能基已經與 5-己烯-1-醇起反應,產生-COO(CH₂),4CH=CH₂,如本發明所示實例。 COO-H 強度的減弱倍數範圍自約2至約3,暗示產生約1/2至 2/3的單層的表面乙烯官能基,或是表面濃度自約

五、發明説明(21)

0.8至約1.3×10¹⁵ cm⁻²。

在此說明不同的具體實例,從說明書中應可體會熟悉本技藝者可作不同元素的組合、變化或增進,且皆包含在本發明的範疇內。

經濟部智慧財產局員工消费合作社印製

)

四、中文發明摘要(發明之名稱:

官能化鑽石,彼之製法,含有官⁾ 能化鑽石之磨損性複合材料與磨 損用工具

一種包含有機官能化部分的官能化鑽石,此有機官能化部分係選自:乙烯基、醯胺、醇、酸類、酚基類、羥基類、羧基、醛與脂肪族,及其組合。

英文發明摘要(發明之名稱:

FUNCTIONALIZED DIAMOND, METHODS FOR PRODUCING SAME ABRASIVE COMPOSITES AND ABRASIVE TOOLS COMPRISING FUNCTIONALIZED DIAMONDS

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A functionalized diamond comprises an organic functionalized moiety. The organic functionalized moiety being selected from: vinyl, amide, alcohol, acidics, phenolics, hydroxyls, carboxyl, aldehyde, and aliphatics, and combinations thereof.

- 1.一種包含有機部分的鑽石,該有機部分至少選自以下各物中之一種:乙烯基、醯胺、醇、醯胺、酚基、醛與環氧化物官能基,及其組合。
- 2.一種受有機部分以官能化的鑽石,此鑽石以有機部分利用反應使其官能化,其中 x 爲 0至約 20之間的整數:

- 3.一種受有機部分以官能化的鑽石,此鑽石以有機部分利用選自以下任何一個反應使其官能化,其中 x 爲0至約20之間的整數:
 - 鑽 石-COOH+HO(CH₂),CH=CH₂ →鑽 石-COO(CH₂),CH=CH₂;
 - 鑽 石·COOH + HOCH₂(CH₂)_xOH →鑽 石-COOCH₂(CH₂)_xOH;
 - 鑽 石-COOH + HO(CH₂),CONH₂ →鑽 石-COO(CH₂),CONH₂;
 - 鑽 石-COOH + HO(CH₂), COH →鑽 石-COO(CH₂), COH;

 - 鑽 石-COOH + H₂N(CH₂)_xCH=CH₂ → 鑚 石-CONH(CH₂)_xCH=CH₂;
 - 鑽 石-COOH + H_2 NC H_2 (CH₂),OH → 鑽 石-CONHCH₂(CH₂),OH;
 - 鑽 石-COOH + H₂N(CH₂)_xCONH₂ → 鑽 石-CONH(CH₂)_xCONH₂; 及

鑽 石-Cl+C₃H₆→鑽 石-CH₂CH=CH₂+HCl; 及

4.一種受有機部分以官能化的鑽石,此鑽石以有機部分利用選自以下任何一個反應使其官能化,其中 x 爲0至約20之間的整數:

鑽 石-Cl + HOCH₂(CH₂)_xOH →鑽 石-OCH₂(CH₂)_xOH + HCl;

鑽 石·Cl+HO(CH₂)_xCONH₂ →鑽 石-O(CH₂)_xCONH₂ + HCl;

鑽 石-Cl + HO(CH₂),COH → 鑽 石-O(CH₂),COH + HCl;

鑽 石-COOH + H₂N(CH₂)_x OH → 鑽 石-C-NH(CH₂)_x OH

鑽 石-Cl + $H_2N(CH_2)_xCH=CH_2 \rightarrow$ 鑽 石-NH(CH_2) $_xCH=CH_2 + HCl;$

鎖 石-Cl + H_2 NC H_1 (CH₂)_xOH →鑽 石-NHC H_1 (CH₂)_xOH + HCl;

鑽 石-Cl+H₂N(CH₂)_xCONH₂ → 鑽 石-NH(CH₂)_xCONH₂ + HCl;

- 5.一種磨損性複合材料,包含至少一種在樹脂鍵結基質中的官能化鑽石,此官能化鑽石含有有機部分,有機部分至少選自以下各物中之一種:乙烯基、醯胺、醇、醯胺、酚基、醛與環氧化物官能基,及其組合。
- 6.一種磨損性複合材料,包含至少一種在樹脂鍵結基質中的官能化鑽石,此鑽石以有機部分利用反應使其官能化,其中 x 爲 0至約 20之間的整數:

7.一種磨損性複合材料,包含至少一種在樹脂鍵結基質中的官能化鑽石,此鑽石以有機部分利用選自以下任何 一個反應使其官能化,其中 x 爲 0至約 20之間的整數:

鑽 石-COOH + HO(CH₂), CH=CH₂ → 鎖 石-COO(CH₂), CH=CH₂;

鑽 石-COOH + HOCH₂(CH₂)_xOH → 鑽 石-COOCH₂(CH₂)_xOH;

鑽 石-COOH + HO(CH₂)_xCONH₂ →鑽 石-COO(CH₂)_xCONH₂;

- 鑽 石-COOH+HO(GH2),COH→鑽 石-COO(CH2),COH;
- 鑽 石-COOH + H₂N(CH₂)_xCH=CH₂ → 鎖 石-CONH(CH₂)_xCH=CH₂;
- 鑽 石-COOH + H₂NCH₂(CH₂)_xOH → 鑽 石-CONHCH₂(CH₂)_xOH;
- 鑽 石-COOH + H₂N(CH₂)_xCONH₂ → 鑽 石-CONH(CH₂)_xCONH₂; 及
- 鑽 石-COOH + $H_2N(CH_2)_xCOH$ → 鑽 石-CONH(CH₂)_xCOH;
- 鑽 石·Cl + C₃H₆ →鑽 石-CH₂CH=CH₂ + HCl; 及
- 續 石-Cl + H₃C-OH → 鑽 石-CH₂-OH + HCl
- 8.一種磨損性複合材料,包含至少一種在樹脂鍵結基質中的官能化鑽石,此鑽石以有機部分利用選自以下任何 一個反應使其官能化,其中 x 爲 0至約 20之間的整數:
 - 鑽 石-Cl + HO(CH₂)_xCH=CH₂ \rightarrow 鑚 石-O(CH₂)_xCH=CH₂ + HCl;
 - 鑽 石·Cl + HOCH₁(CH₂)xOH →鑽 石·OCH₂(CH₂)xOH + HCl;
 - 插 石·Cl+HO(CH₂)_xCONH₂ → 鑽 石-O(CH₂)_xCONH₂ + HCl;

鑽 石-Cl +
$$H_2$$
NC H_1 (CH₂) $_X$ OH → 鑽 石-NHC H_1 (CH₂) $_X$ OH + HCl;

鑽 石-Cl +
$$H_2N(CH_2)_xCONH_2 \rightarrow$$
鑽 石-NH(CH₂) $_xCONH_2$ + HCl;

9.一種作爲磨損用之工具,此工具包含至少一種在樹脂鍵結基質中的官能化鑽石,此官能化鑽石含有有機部分,有機部分至少選自以下各物中之一種:乙烯基、醯胺、醇、醯胺、酚基、醛與環氧化物官能基,及其組合。

10.一種作爲磨損用之工具,此工具包含至少一種在樹脂鍵結基質中的官能化鑽石,此鑽石以有機部分利用反應使其官能化,其中 x 爲 0至約 20之間的整數:

- 11.一種作爲磨損用之工具,此工具包含至少一種在樹脂鍵結基質中的官能化鑽石,此鑽石以有機部分利用選自以下任何一個反應使其官能化,其中 x 爲0至約20之間的整數:
 - 鑽 石-COOH + HO(CH₂)_xCH=CH₂ →鑽 石-COO(CH₂)_xCH=CH₂;
 - 鑽 石-COOH + HOCH₂(CH₂)_xOH →鑽 石-COOCH₂(CH₂)_xOH;
 - 鑽 石-COOH+HO(CH₂),CONH₂→鑽 石-COO(CH₂),CONH₂;
 - 鑽 石-COOH+HO(CH₂)_xCOH→鑽 石-COO(CH₂)_xCOH;
 - 續 石-COOH + H₂N(CH₂)_x OH □ 續 石-C-NH(CH₂)_x OH
 - 續 石-COOH + H₂N(CH₂), CH=CH₂ → 鎖 石-CONH(CH₂), CH=CH₂;
 - 鑽 石-COOH + H_2 NC H_2 (CH₂)_xOH → 鑽 石-CONHCH₂(CH₂)_xOH;
 - 鑽 石-COOH + H₂N(CH₂)_xCONH₂ →鑽 石-CONH(CH₂)_xCONH₂; 及
 - 鑽 石-COOH + H₂N(CH₂), COH → 鑽 石-CONH(CH₂), COH;
 - 鑽 石-Cl+C₃H₆→鎖 石-CH₂CH=CH₂+HCl; 及
 - 鑽 石-Cl + H₃C-OH → 鑽 石-CH₂-OH + HCl

12.一種作爲磨損用之工具,此工具包含至少一種在樹脂鍵結基質中的官能化鑽石,此鑽石以有機部分利用選自以下任何一個反應使其官能化,其中 x 爲0至約20之間的整數:

- 鑽 石-Cl + HO(CH₂)_xCH=CH₂ \rightarrow 鑽 石-O(CH₂)_xCH=CH₂ + HCl;
- 鑽 石-Cl+HOCH₂(CH₂)_xOH →鑽 石-OCH₂(CH₂)_xOH + HCl;
- 鑽 石-Cl + HO(CH₂)_xCONH₂ → 鑽 石-O(CH₂)_xCONH₂ + HCl;
- 鑽 石-Cl+HO(CH₂),COH →鑽 石-O(CH₂),COH+HCl;
- 鑽 石-COOH + $H_2N(CH_2)_x$ OH → 鑽 石-C-NH(CH₂)_x OH
- 颌 石-Cl+ HO(CH₂),CH—CH₂ → 鑽 石-O(CH₂),CH—CH₂ + HCl
- 獨 石-Cl + H₂NCH₂(CH₂)_xOH → 鑽 石-NHCH₂(CH₂)_xOH + HCl;
- 鑽 石-Cl + H₂N(CH₂)_xCONH₂ → 鑽 石-NH(CH₂)_xCONH₂ + HCl;
- 鑽 石-Cl+H₂N(CH₂)_xCOH →鑽 石-NH(CH₂)_xCOH + HCl;
- 鎖 石-COOH + HO(CH₂)_x-OH → 鎖 石-C-O(CH₂)_x-OH

13.一種使鑽石官能化的方法,此方法含有在鑽石表面上提供有機部分,該有機部分至少選自以下各物中之一種:乙烯基、醯胺、醇、醯胺、酚基、醛與環氧化物官能基,及其組合。

14、一種使鑽石官能化的方法,此方法含有在鑽石表面上提供有機部分,此方法含有以有機部分利用選自以下任何一個反應使官能化,其中 x 爲 0至約 20之間的整數:

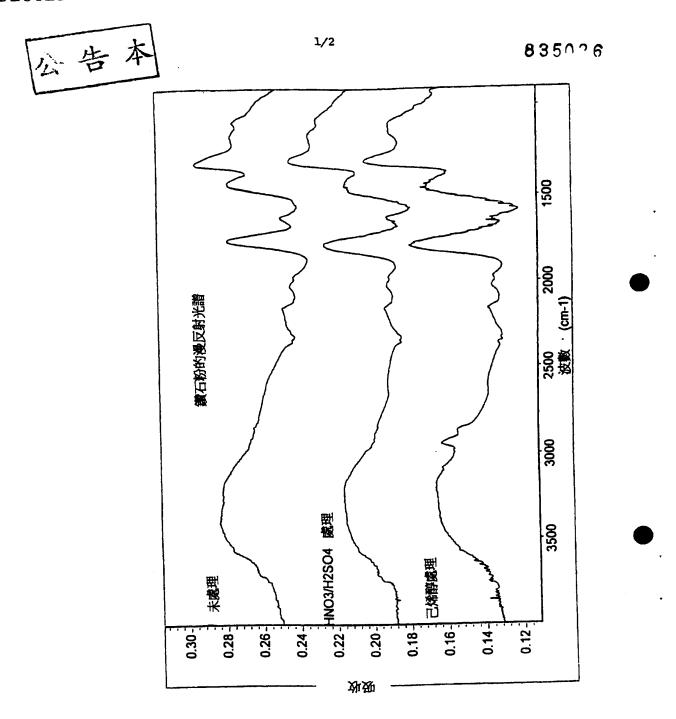
- 鑽 石-COOH + HO(CH₂)_xCH=CH₂ → 鑽 石-COO(CH₂)_xCH=CH₂;
- 鑽 石-COOH + HOCH₂(CH₂)_xOH →鑽 石-COOCH₂(CH₂)_xOH;
- 鑽 石-COOH + HO(CH₂)_xCONH₂ → 鑽 石-COO(CH₂)_xCONH₂;
- 鑽 石-COOH+HO(CH₂),COH→鑽 石-COO(CH₂),COH;
- 質 石-COOH + H₂N(CH₂)₂-OH □ 鑽 石-C-NH(CH₂)₂-OH
- 鑽 石-COOH + H₂N(CH₂)_xCH=CH₂ →鑽 石-CONH(CH₂)_xCH=CH₂;
- 鑽 石-COOH + H_2 NC H_2 (CH₂)_xOH → 鑽 石-CONHCH₂(CH₂)_xOH;
- 鑽 石-COOH + H₂N(CH₂)_xCONH₂ → 鑽 石-CONH(CH₂)_xCONH₂; 及
- 鑽 石-COOH + H₂N(CH₂)_xCOH →鑽 石-CONH(CH₂)_xCOH;
- 鑽 石-Cl+C₃H₆→鑽 石-CH₂CH=CH₂+HCl; 及

- 15.一種使鑽石官能化的方法,此方法含有在鑽石表面上提供有機部分,此方法含有以有機部分利用選自以下任何一個反應使官能化,其中 x 爲 0至約 20之間的整數:
 - 鑽 石-Cl + HO(CH₂)_xCH=CH₂ \rightarrow 鑽 石-O(CH₂)_xCH=CH₂ + HCl;
 - 鑽 石-Cl+HOCH₂(CH₂)_xOH →鑽 石-OCH₂(CH₂)_xOH + HCl;
 - 鑽 石-Cl+HO(CH₂)_xCONH₂ → 鑽 石-O(CH₂)_xCONH₂ + HCl;
 - 鑽 石-Cl+HO(CH₂),COH →鑽 石-O(CH₂),COH + HCl;
 - 鑽 石-COOH + H₂N(CH₂)_x OH → 鑽 石-C-NH(CH₂)_x OH

 - 鑽 石-Cl + H₂N(CH₂)_xCH=CH₂ → 鑽 石-NH(CH₂)_xCH=CH₂ + HCl;

 - 鑽 石-Cl + $H_2N(CH_2)_xCONH_2 \rightarrow$ 鑽 石-NH(CH₁) $_xCONH_1$ + HCl;
 - 鑽 石-Cl + H₂N(CH₂)_xCOH →鑽 石-NH(CH₂)_xCOH + HCl;

- 16.一種磨損性複合材料,包含至少一種官能化鑽石,此官能化鑽石包含一種有機官能化部分,此有機官能化部分,此有機官能化部分係選自乙烯基、醯胺、醇、酸類、酚基類、羥基類、羧基、醛與脂肪族,及其組合:一種樹脂鍵結基質:及至少選自碳化矽(SiC)及銅(Cu)中之一種之填充材料。
- 17.一種磨損性複合材料,包含至少一種鑽石,此至少一種的鑽石包含一種有機官能化部分,此有機部分至少選自以下各物中之一種:乙烯基、醯胺、醇、醯胺、酚基、醛與環氧化物官能基,及其組合。
- 18.一種磨損用工具,包含至少一種鑽石,此至少一種的鑽石包含一種有機部分,此有機部分至少選自以下各物中之一種:乙烯基、醯胺、醇、醯胺、酚基、醛與環氧化物官能基,及其組合。



画

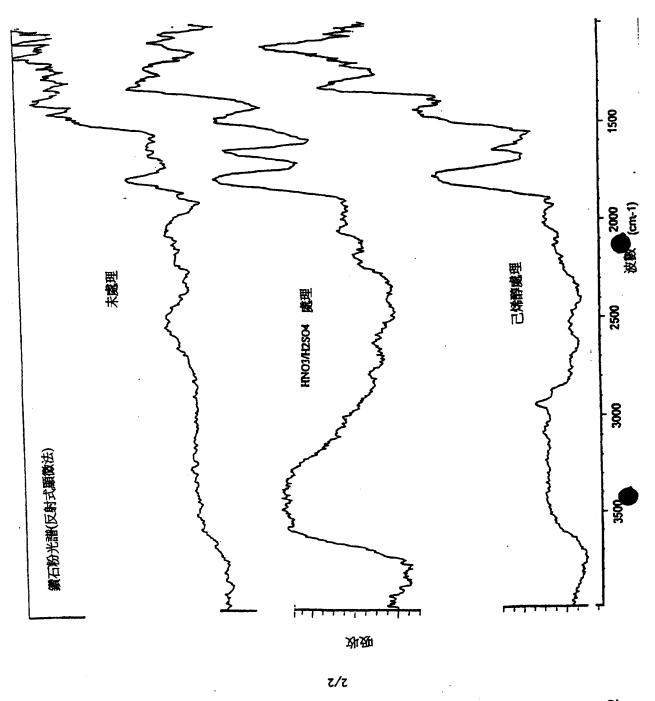


图 2